

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



E
#4

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

| | | | |
|--|--|---|--|
| (51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08K 3/04, C08F 6/00, D04H 1/64 | | A1 | (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/11156 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 19. März 1998 (19.03.98) |
| (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/04957 (22) Internationales Anmeldedatum: 10. September 1997 (10.09.97) (30) Prioritätsdaten: 196 38 086.3 11. September 1996 (11.09.96) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MORRISON, Bradley, Ronald [DE/DE]; Collinistrasse 5, D-68161 Mannheim (DE). OFFNER, Roland, François, Eugene [FR/DE]; Richard-Wagner-Strasse 3, D-76706 Dettenheim (DE). MÜLLER, Ulrich [DE/DE]; Birkenweg 16, D-67434 Neustadt (DE). HUMMERICH, Rainer [DE/DE]; Großer Riedweg 17, D-67551 Worms (DE). SCHMIDT-THÜMMES, Jürgen [DE/DE]; Mainstrasse 7, D-67141 Neuhofen (DE). (74) Anwälte: KINZEBACH, Werner usw.; Reistötter, Kinzebach & Partner, Postfach 86 06 49, D-81633 München (DE). | | (81) Bestimmungsstaaten: BR, CA, CN, JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen. | |
| (54) Title: REDUCTION OF ODOR EMISSIONS FROM AQUEOUS POLYMER DISPERSIONS (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR MINDERUNG DER GERUCHSEMISSION WÄSSRIGER POLYMERISATDISPERSIONEN (57) Abstract The present invention relates to the use of active coal for reducing odor emissions from aqueous polymer dispersions and products obtained therefrom. It also pertains to aqueous polymer dispersions containing 0.1 to 20 wt.% of active coal, their use as a binder for fibre composites, and the fibre composites themselves. (57) Zusammenfassung Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Aktivkohle zur Minderung der Geruchsemission von wässrigen Polymerisatdispersionen sowie von Erzeugnissen, die unter Verwendung derartiger Polymerisatdispersionen erhältlich sind. Die Erfindung betrifft auch wässrige Polymerisatdispersionen, die 0,1 bis 20 Gew.-% Aktivkohle enthalten, deren Verwendung als Bindemittel für Faserverbundwerkstoffe sowie die Faserverbundwerkstoffe selber. | | | |
| | | | |

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

| | | | | | | | |
|----|------------------------------|----|-----------------------------|----|-----------------------------|----|------------------------|
| AL | Albanien | ES | Spanien | LS | Lesotho | SI | Slowenien |
| AM | Armenien | FI | Finnland | LT | Litauen | SK | Slowakei |
| AT | Österreich | FR | Frankreich | LU | Luxemburg | SN | Senegal |
| AU | Australien | GA | Gabun | LV | Lettland | SZ | Swasiland |
| AZ | Aserbaidschan | GB | Vereinigtes Königreich | MC | Monaco | TD | Tschad |
| BA | Bosnien-Herzegowina | GE | Georgien | MD | Republik Moldau | TG | Togo |
| BB | Barbados | GH | Ghana | MG | Madagaskar | TJ | Tadschikistan |
| BE | Belgien | GN | Guinea | MK | Die ehemalige jugoslawische | TM | Turkmenistan |
| BF | Burkina Faso | GR | Griechenland | | Republik Mazedonien | TR | Türkei |
| BG | Bulgarien | HU | Ungarn | ML | Mali | TT | Trinidad und Tobago |
| BJ | Benin | IE | Irland | MN | Mongolei | UA | Ukraine |
| BR | Brasilien | IL | Israel | MR | Mauritanien | UG | Uganda |
| BY | Belarus | IS | Island | MW | Malawi | US | Vereinigte Staaten von |
| CA | Kanada | IT | Italien | MX | Mexiko | | Amerika |
| CF | Zentralafrikanische Republik | JP | Japan | NE | Niger | UZ | Usbekistan |
| CG | Kongo | KE | Kenia | NL | Niederlande | VN | Vietnam |
| CH | Schweiz | KG | Kirgisistan | NO | Norwegen | YU | Jugoslawien |
| CI | Côte d'Ivoire | KP | Demokratische Volksrepublik | NZ | Neuseeland | ZW | Zimbabwe |
| CM | Kamerun | | Korea | PL | Polen | | |
| CN | China | KR | Republik Korea | PT | Portugal | | |
| CU | Kuba | KZ | Kasachstan | RO | Rumänien | | |
| CZ | Tschechische Republik | LC | St. Lucia | RU | Russische Föderation | | |
| DE | Deutschland | LJ | Liechtenstein | SD | Sudan | | |
| DK | Dänemark | LK | Sri Lanka | SE | Schweden | | |
| EE | Estland | LR | Liberia | SG | Singapur | | |

Verfahren zur Minderung der Geruchsemission wässriger Polymerisatdispersionen

5

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Minderung der Geruchsemission von wässrigen Polymerisatdispersionen sowie
10 von Erzeugnissen, die unter Verwendung derartiger Polymerisatdispersionen erhältlich sind.

Wässrige Polymerisatdispersionen, insbesondere solche, die durch wässrige Emulsionspolymerisation ethylenisch ungesättigter Mono-
15 mere erhältlich sind, weisen in der Regel noch flüchtige Bestandteile auf, die z.T. als unangenehmer Geruch wahrgenommen werden können. Flüchtige Bestandteile sind beispielsweise Restmonomere, nicht-polymerisierbare Verunreinigungen der Monomere, flüchtige Reaktionsprodukte der Monomere, die unter den Polymerisationsbe-
20 dingungen gebildet werden, flüchtige Abbauprodukte der Polymere oder der in den Polymerisatdispersionen enthaltenen Hilfsstoffe.

In der Regel ist es daher erforderlich, die Polymerisatdispersionen durch physikalische oder chemische Nachbehandlung zu desodorieren.
25 rieren. Als physikalische Verfahren sind beispielsweise destillative Verfahren, insbesondere die Wasserdampfdestillation sowie das Abstreifen mit inerten Gasen zu nennen. Nicht alle Dispersionen sind jedoch gegenüber diesen Verfahren hinreichend stabil, so daß gelegentlich Koagulatbildung eintritt, was entweder eine auf-
30 wendige Filtration vor ihrer Weiterverarbeitung zur Folge hat oder die Dispersion vollständig unbrauchbar machen kann.

Die Absenkung der Restmonomere kann auch chemisch durch radikalische Nachpolymerisation, insbesondere unter Einwirkung von Redox-
35 initiatorsystemen, wie sie z.B. in der DE-A-44 35 423, DE-A-44 19 518 sowie in der DE-A-44 35 422 aufgeführt sind, erfolgen. Jedoch können auf diesem Wege nicht-polymerisierbare Verbindungen nicht entfernt werden.

40 Sowohl durch die chemische wie auch durch die physikalische Desodorierung werden naturgemäß nur solche Verunreinigungen entfernt, die vor der Verarbeitung in der Dispersion vorliegen. Flüchtige Verunreinigungen, die erst bei der Verarbeitung der Dispersion (z.B. Trocknen) entstehen, werden auf diesem Wege
45 nicht entfernt. Weiterhin ist von Nachteil, daß w der durch die physikalische noch durch die chemische Desodorierung die flüchtigen Komponenten vollständig entfernt werden können. Dieser Effekt

ist umso ausgeprägter, je höher die Glastemperatur der jeweiligen Polymerisate ist. So neigen Polymerisate mit Glastemperaturen oberhalb 50°C dazu, flüchtige Verbindungen einzuschliessen und gegebenenfalls erst bei Erwärmung wieder abzugeben. Dies hat zur Folge, daß die unter Verwendung derartiger Polymerisatdispersionen hergestellten Erzeugnisse die flüchtigen Komponenten ebenfalls enthalten und diese beim Erwärmen an die Umgebung abgeben.

Dieses Problem stellt sich beispielsweise bei Erzeugnissen, die im Automobilbau, insbesondere in Fahrzeuginnenräumen verwendet werden. Dort werden, insbesondere bei Sonneneinstrahlung, Temperaturen erreicht, die zu einer merklichen Freisetzung von geruchsbildenden Verbindungen führen können.

Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren bereitzustellen, das es erlaubt, geruchsbildende Komponenten in Polymerisatdispersionen zu entfernen bzw. zu neutralisieren. Gleichzeitig sollte sich dieses Verfahren nicht negativ auf die Stabilität der Dispersionen auswirken.

Die adsorbierende Wirkung von Adsorbentien hinsichtlich flüchtiger organischer Substanzen ist bekannt (siehe Römpp Chemielexikon, 9. Aufl., Georg-Thieme-Verlag, "Adsorbentien" und "Adsorption"), jedoch finden sich im Stand der Technik keinerlei Hinweise auf die Verwendung von Adsorbentien zur Desodorierung von Polymerisatdispersionen. Bei Verwendung von Adsorbentien wie Aktivkohle besteht nämlich die Gefahr, daß diese die zur Stabilisierung der Polymerisatdispersionen notwendigen oberflächenaktiven Substanzen binden und somit die Polymerisatdispersionen instabil werden.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß bereits eine geringe Menge Aktivkohle in Polymerisatdispersionen die geruchsbildenden flüchtigen Verunreinigungen so stark zu binden vermag, daß diese sowohl in den Polymerisatdispersionen als auch in den unter Verwendung der Polymerisatdispersionen hergestellten Erzeugnissen olfaktorisch nicht mehr wahrgenommen werden.

Die vorliegende Erfindung betrifft somit die Verwendung von Aktivkohle zur Minderung der Geruchsemission von wässrigen Polymerisatdispersionen sowie von Erzeugnissen, die unter Verwendung derartiger Polymerisatdispersionen erhältlich sind. Die vorliegende Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Minderung der Geruchsemission von wässrigen Polymerisatdispersionen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man zu der wässrigen Polymerisatdispersion Aktivkohle gibt.

Die verwendete Aktivkohle weist in der Regel eine spezifische Oberfläche im Bereich von 500 bis 2500 m²/g, vorzugsweise im Bereich 800 bis 1800 m²/g und insbesondere im Bereich von 1000 bis 1500 m²/g auf (Langmuir - Oberfläche entsprechend DIN 6 6131). Bevorzugt wird Aktivkohle mit einem hohen Gehalt an Mikroporen (Porendurchmesser > 2 nm; siehe auch Ullmann's Encyclopedia of Technical Chemistry, 5 ed, Vol. A5, S. 126). Das Porenvolumen der verwendeten Aktivkohle liegt vorzugsweise im Bereich von 0,2 bis 1,4 ml/g, vorzugsweise 0,4 bis 0,8 ml/g. Davon nehmen die Mikroporen vorzugsweise 0,2 bis 0,5 ml/g, insbesondere 0,3 bis 0,4 ml/g ein. Geeignete Aktivkohlen sind im Handel erhältlich.

Anstelle von oder zusammen mit der Aktivkohle können auch Kohlenstoff-Molekularsiebe verwendet werden.

Die Aktivkohle wird vorzugsweise in Mengen von 0,2 bis 20 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 10 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 0,8 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die polymeren Bestandteile der Polymerisatdispersion, verwendet.

Im erfindungsgemäßen Verfahren wird die Aktivkohle vorzugsweise im Anschluß an ein konventionelles Desodorierungsverfahren (z.B. physikalische oder chemische Desodorierung, s.o.) mit der Polymerisatdispersion in Kontakt gebracht. Dies geschieht vorzugsweise durch Eintragen der Aktivkohle in die Polymerisatdispersion nach den üblichen Verfahren, wie sie für die Zugabe von pulverförmigen Feststoffen zu Polymerisatdispersionen bekannt sind, beispielsweise mittels eines Dissolvers. Die Zugabe erfolgt in der Regel bei Raumtemperatur, sie kann jedoch auch bei erhöhter Temperatur durchgeführt werden.

Die Aktivkohle wird entweder für den für die Desodorierung erforderlichen Zeitraum in der Polymerisatdispersion belassen und anschließend durch ein übliches Verfahren, beispielsweise durch Filtration, wieder entfernt, oder sie wird zusammen mit der Polymerisatdispersion weiterverarbeitet. Letztere Vorgehensweise wird bevorzugt, insbesondere dann, wenn die Polymerisatdispersion polymere Bestandteile mit Glasktemperaturen oberhalb 50°C enthält.

Soll die Aktivkohle nach der Desodorierung entfernt werden, ist ihre Verweilzeit in der Polymerisatdispersion für den Erfolg der Desodorierung nicht wesentlich. Sie liegt in der Regel im Bereich von 10 min bis 5 Stunden, vorzugsweise 0,5 Stunden bis 3 Stunden. Die Desodorierung erfolgt in der Regel bei Raumtemperatur, sie kann jedoch auch zur schnelleren Einstellung des Adsorptions-

gleichgewichtes an der Aktivkohle bei höheren Temperaturen, vorzugsweise jedoch nicht über 80°C erfolgen.

Die Korngröße der verwendeten Aktivkohle hängt von der gewünschten Desodorierungsvariante ab. Soll die Aktivkohle nach der Desodorierung durch Filtration abgetrennt werden, empfiehlt es sich, eine Aktivkohle mit einer Korngröße oberhalb 100 µm, vorzugsweise > 200 µm und insbesondere mit einer Korngröße im Bereich von 0,5 bis 3 mm zu verwenden.

10

Sofern die Aktivkohle in der Polymerisatdispersion verbleiben soll, wird in der Regel eine feinteilige Aktivkohle mit einer Partikelgröße kleiner 200 µm, vorzugsweise kleiner 120 µm, insbesondere kleiner 80 µm verwendet. Derartige Aktivkohlen sind dem Fachmann ebenfalls bekannt (siehe Ullmann's Enzyklopädie der technischen Chemie, 3. Aufl., Bd. 9, S. 808) und kommerziell erhältlich.

Hinsichtlich der Art der verwendeten Polymerisatdispersionen bestehen keinerlei Einschränkungen. Es kann sich hierbei um eine Primärdispersion handeln, d.h. um eine Polymerisatdispersion, die nach der Methode der radikalischen, wässrigen Suspensions- oder Emulsionspolymerisation ethylenisch ungesättigter Monomere unmittelbar erhalten wurde. Es kann sich auch um eine Sekundärdispersion handeln, d.h. ein durch radikalische Lösungspolymerisation erhaltenes Polymerisat wird nachträglich in eine wässrige Polymerdispersion überführt.

Hinsichtlich der zur Polymerisation verwendeten Monomere bestehen ebenfalls keine Einschränkungen, vorzugsweise wird jedoch das erfindungsgemäß Verfahren bei Polymerisatdispersionen angewendet, die als Monomere C₄-C₈-Diene, wie Butadien, Chlorbutadien, Isopren oder vinylaromatische Verbindungen, wie Styrol, α-Methylstyrol, α-Butylstyrol, Vinyltoluole oder Vinylchlorbenzole enthalten. Bei den genannten Monomeren werden vergleichsweise leicht unter Polymerisationsbedingungen flüchtige, übelriechende Verbindungen gebildet. Diene bilden beispielsweise durch Reaktion mit sich selber oder mit anderen ethylenisch ungesättigten Verbindungen flüchtige Cyclohexen-Derivate. Aus vinylaromatischen Verbindungen entstehen beispielsweise durch oxidativen Abbau der Doppelbindung Ketone oder Aldehyde. Darüber hinaus weisen vinylaromatische Monomere oftmals bereits herstellungsbedingt Verbindungen auf, in denen die Doppelbindung hydriert ist und die zum unangenehmen Geruch ebenfalls beitragen können.

45

Unter Alkyl sind lineare oder verzweigte Alkylgruppen zu verstehen, z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, 2-Butyl, i-Butyl, t-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, 2-Methylpentyl, n-Heptyl, 2-Methylhexyl, 2-Ethylhexyl, n-Octyl, Decyl, Dodecyl etc. Mit Cycloalkyl ist vorzugsweise Cyclopentyl oder Cyclohexyl gemeint, das gegebenenfalls auch mit C₁-C₄-Alkyl oder Halogen substituiert ist. Aryl steht vorzugsweise für Phenyl oder Naphthyl, das gegebenenfalls auch 1 bis 4 Substituenten tragen kann, die ausgewählt sind unter C₁-C₄-Alkyl, Halogen, C₁-C₄-Alkoxy oder Hydroxy, welches auch ethoxyliert sein kann. Unter Arylalkoholen ist vorzugsweise Phenol oder α - bzw. β -Naphthol, die gegebenenfalls auch substituiert sein können (s.o.) zu verstehen. Mit Hydroxyalkylaromaten ist Benzol oder Naphthalin gemeint, die wenigstens einen Hydroxyalkylrest tragen und gegebenenfalls auch weitere Substituenten aufweisen (s.o.). Das Kennzeichen C_n-C_m- gibt den Bereich für die mögliche Anzahl von C-Atomen in einer Verbindung oder einer Gruppe an.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Desodorierung wird bevorzugt auch bei Polymerisaten angewendet, die als Monomere Ester bzw. Diester von ethylenisch ungesättigten C₃-C₆-Carbonsäuren oder Dicarbonsäuren mit C₂-C₁₀-Alkanolen, C₅-C₁₀-Cycloalkanolen, C₆-C₂₀-Arylalkoholen oder C₇-C₂₁-Hydroxyalkylaromaten enthalten, da hier durch Hydrolyse sowohl unter Reaktionsbedingungen als auch unter Verarbeitungsbedingungen Alkohole entstehen können, die zu übelriechenden Aldehyden oder Ketonen aufoxydiert werden können. Bevorzugt sind die Ester der Acrylsäure, der Methacrylsäure, der Crotonsäure, der Maleinsäure, der Fumarsäure, der Itaconsäure oder der Citraconsäure mit C₂-C₁₀-Alkanolen, vorzugsweise mit C₄-C₈-Alkanolen, z.B. mit n-Butanol, 2-Butanol, n-Hexanol, 2-Hexanol oder 2-Ethylhexanol, z.B. n-Butylacrylat, n-Butylmethacrylat, Di-n-butylmaleinat, Di-n-butylfumarat, 2-Ethylhexylacrylat oder 2-Ethylhexylmethacrylat.

Neben den genannten Monomeren können die Polymerisatdispersionen auch weitere Monomere einpolymerisiert enthalten. Hier sind insbesondere die Olefine, wie Ethylen, Propen, 1-Buten oder 1-Hexen, die Vinyl- oder Allylester von aliphatischen C₁-C₁₈-Monocarbonsäuren, z.B. Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinylhexanoat, Vinyl-2-ethylhexanoat, Vinyl-dodecanoat oder Vinylstearat, die C₁-C₁₂-Alkylvinylether oder die Nitrile der obengenannten Mono- oder Dicarbonsäuren, z.B. Acrylnitril, Methacrylnitril, Maleinsäuredinitril oder Fumarsäuredinitril zu nennen.

Weiterhin können die Polymerisate je nach Verwendungszweck auch modifizierende Monomere einpolymerisiert enthalten. Hierbei handelt es sich in der Regel um Monomere, deren Homopolymerisate

eine erhöhte Wasserlöslichkeit aufweisen, z.B. um die obengenannten, ethylenisch ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäuren, deren Anhydride, deren Amide, deren Mono- oder Dialkylamide, deren N-Alkylolderivate oder deren Hydroxyalkylester oder um ethylenisch ungesättigte Sulfonsäuren. Ebenfalls geeignet sind N-Vinyl-
5 derivate von Lactamen. Die Polymerisatdispersionen können auch vernetzende Monomere, insbesondere solche, die wenigstens zwei ethylenisch ungesättigte Bindungen aufweisen, z.B. polyfunktionelle Ester der genannten α, β -ungesättigten Carbonsäuren mit Di-
10 oder Polyolen, Alkenylester der genannten ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren und/oder N,N'-Dialkenylharnstoff-Derivate einpolymerisiert enthalten.

Darüber hinaus weisen die Polymerisatdispersionen in der Regel
15 noch Hilfsstoffe, insbesondere oberflächenaktive Substanzen, wie Schutzkolloide oder Emulgatoren, Verdicker, Entschäumer und/oder Konservierungsmittel auf. Ihre Wirkung wird von der erfindungsgemäß zugesetzten Aktivkohle nicht oder nicht in merklichem Maße beeinflusst. Umgekehrt stehen diese Verbindungen der erfindungsgemäßen Wirkung der Aktivkohle nicht entgegen.
20

Die Herstellung der Polymerisatdispersionen ist bekannt. Im allgemeinen erfolgt sie durch radikalische Polymerisation, die vorzugsweise in polaren Lösungsmitteln, insbesondere in Wasser
25 durchgeführt wird. Zur Einstellung des gewünschten Molekulargewichts können das Molekulargewicht regelnde Substanzen mit verwendet werden. Geeignete Molekulargewichtsregler sind z.B. Verbindungen, die eine Thiolgruppe und/oder eine Silangruppe aufweisen (z.B. t-Dodecyl-, n-Dodecylmercaptan oder Mercaptopropyltrimethoxysilan), Allylalkohole oder Aldehyde, wie Formaldehyd, Acetaldehyd etc.
30

Geeignete Starter sind z.B. anorganische Peroxide, wie Natriumperoxodisulfat oder Azoverbindungen. Die Polymerisation kann je
35 nach Monomerenzusammensetzung als Lösungs- oder Emulsionspolymerisation erfolgen.

Falls die Polymerisatdispersion durch Emulsionspolymerisation hergestellt wird, erfolgt dies in üblicher Weise. Im allgemeinen
40 verwendet man ein Schutzkolloid, wie Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon oder Cellulosederivate oder anionische und/oder nichtionische Emulgatoren, wie ethoxylierte Mono-, Di oder Trialkylphenole, ethoxylierte Fettalkohole und Alkali- oder Ammoniumsalze von C₈-C₁₂-Alkylsulfaten, von Schwefelsäurehalbestern ethoxylierter C₁₂-C₁₈-Alkanole, C₁₂-C₁₈-Alkylsulfonsäuren, C₉-C₁₈-Alkylarylsulfonsäuren oder von sulfonierten Alkyldiphenylethern. Die Poly-
45

merisationstemperatur liegt im allgemeinen im Bereich von 50 bis 120°C, insbesondere 60 bis 100°C.

Wie bereits oben erwähnt, verbleibt in einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens die Aktivkohle in der Polymerisatdispersion. Polymerisatdispersionen, die Aktivkohle enthalten sowie Erzeugnisse, die unter Verwendung derartiger Polymerisatdispersionen hergestellt wurden, sind somit ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Der Verbleib der Aktivkohle in der Polymerisatdispersion wird beispielsweise dann bevorzugt, wenn die Polymerisatdispersionen Polymerisatbestandteile mit Glasktemperaturen oberhalb 50°C enthalten. Natürlich kann das erfindungsgemäße Verfahren zur Desodorierung auch bei Polymerisatdispersionen mit einer Glasübergangstemperatur unterhalb 50°C durchgeführt werden. Mit der Glasktemperatur T_g ist der Grenzwert der Glasübergangstemperatur gemeint, dem diese gemäß G. Kaniks (Kolloid-Zeitschrift + Zeitschrift für Polymere, Bd. 190, S. 1, Gleichung 1) mit zunehmendem Molekulargewicht zustrebt; sie wird nach dem DSC-Verfahren ermittelt (DSC, mid-point temperature, ASTM D3418-82).

Dabei ist es oft hilfreich, die Glasübergangstemperatur T_g des dispergierten Polymerisats abzuschätzen. Nach Fox (T.G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. (Ser. II) 1, 123 [1956] und Ullmann's Enzyklopädie der technischen Chemie, Weinheim (1980), S. 17, 18) gilt für die Glasübergangstemperatur von Mischpolymerisaten bei großen Molmassen in guter Näherung

$$\frac{1}{T_g} = \frac{X^1}{T_g^1} + \frac{X^2}{T_g^2} + \dots + \frac{X^n}{T_g^n}$$

wobei X^1, X^2, \dots, X^n die Massenbrüche 1, 2, ..., n und $T_g^1, T_g^2, \dots, T_g^n$ die Glasübergangstemperaturen der jeweils nur aus einem der Monomeren 1, 2, ..., n aufgebauten Polymeren in Grad Kelvin bedeuten. Letzere sind z.B. aus Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH, Weinheim, Vol. A 21 (1992) S. 169 oder aus J. Bandrup, E.H. Immergut, Polymer Handbook 3rd ed., J. Wiley, New York, 1989, bekannt.

Wie bereits oben ausgeführt, erweisen sich Polymerisate, die Polymerisatbestandteile mit Glasktemperaturen $T_g > 50^\circ\text{C}$ enthalten, hinsichtlich ihrer Geruchsemission als problematisch, wenn sie erwärmt werden.

Es hat sich nun gezeigt, daß die in den Polymerisatdispersionen verbliebene Aktivkohle auch nach der Verarbeitung derartiger Polymerisatdispersionen in der Lage ist, die geruchsbildenden Substanzen zu adsorbieren und so fest zu binden, daß sie auch bei erhöhter Temperatur nicht mehr freigesetzt werden.

Polymerisatdispersionen, die Polymerbestandteile mit Glastemperaturen oberhalb 50°C enthalten, finden beispielsweise als Bindemittel in Faserverbundwerkstoffen Verwendung, die bei Gebrauch höheren Temperaturen ausgesetzt sind, beispielsweise in Schichtpressstoffen für Walzen, Lagerschalen, Isolationsstoffen, Bodenbelägen oder thermoverformbaren Nadelvliesen, wie sie beispielsweise im Automobilbau verwendet werden.

Polymerisatdispersionen, die zur Herstellung von thermisch belastbaren Faserverbundwerkstoffen geeignet sind, enthalten in der Regel 20 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 40 bis 75 Gew.-%, insbesondere 50 bis 70 Gew.-%, bezogen auf die polymeren Bestandteile, wenigstens eines Polymerisats, das eine Glas Temperatur oberhalb 50°C, vorzugsweise oberhalb 80°C und insbesondere im Bereich von 100 bis 150°C aufweist sowie 20 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 25 bis 60 Gew.-%, insbesondere 30 bis 50 Gew.-% wenigstens eines zweiten Polymerisates, dessen Glas Temperatur um 40 K, vorzugsweise 60 bis 150 K niedriger liegt als die der anderen Polymerkomponente. Es können sowohl Mischungen der genannten Polymerkomponenten verwendet werden als auch Kern/Schale-Polymerisate, wobei der Kern in der Regel die Polymerkomponente mit der hohen Glas Temperatur und die Schale die Komponente mit der niedrigeren Glas Temperatur enthält. Die harte Komponente ist in der Regel aus 50 bis 100 Gew.-% vinylaromatischen Monomeren, insbesondere Styrol und/oder α -Methylstyrol, α,β -ethylenisch ungesättigten Nitrilen, insbesondere Acrylnitril und/oder Methacrylnitril, und/oder C₁-C₄-Alkylmethacrylaten, insbesondere Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat oder t-Butylmethacrylat, und/oder C₆-C₂₀-Arylmethacrylten, beispielsweise Phenylmethacrylat sowie aus 0 bis 20 Gew.-% modifizierenden Monomeren, z.B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäureanhydrid, Acrylamid, Methacrylamid, N-Methylolacrylamid, N-Methylolmethacrylamid, Hydroxyethyl(meth)acrylat, Hydroxypropyl(meth)acrylat oder Vinylsulfonsäure, Vinylbenzolsulfonsäure, Acrylamidopropansulfonsäure bzw. deren Alkalimetall- oder Ammoniumsalze und gegebenenfalls vernetzenden Monomeren, z.B. Vinyl- oder Allyl(meth)acrylat, Bicyclodocenyl(meth)acrylat, Glykoldi(meth)acrylat, Diethylenglykoldi(meth)acrylat, N,N'-Divinyl- bzw. N,N'-Diallylimidazolidon aufgebaut.

- Die Komponente mit der niedrigeren Glasstemperatur enthält in der R gel 20 bis 100 Gew.-% Monomere, ausgewählt unter Vinylethern von C₃-C₁₀-Alkanolen, verzweigte und unverzweigte C₃-C₁₀-Olefine, C₁-C₁₀-Alkylacrylate, C₅-C₁₀-Alkylmethacrylate, C₅-C₁₀-Cycloalkylacrylate und -methacrylate, C₁-C₁₀-Dialkylmaleinate, C₁-C₁₀-Dialkylfumarate und/oder Butadien einpolymerisiert. Hierbei handelt es sich insbesondere um Ethylacrylat, n-Propylacrylat, n-Butylacrylat, Isobutylacrylat, s-Butylacrylat, n-Hexylacrylat, n-Hexylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Di-n-butylmaleinat, Di-n-butylfumarat und/oder Butadien. Ganz besonders bevorzugt handelt es sich um n-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat und/oder Butadien. Weiterhin enthält die Komponente mit der niedrigen Glasstemperatur 0 bis 80 Gew.-% jener Monomere einpolymerisiert, die als Hauptbestandteil für die Komponente mit der hohen Glasstemperatur genannt wurden (s.o.). Weiterhin kann die Komponente mit der niedrigen Glasstemperatur auch modifizierende und gegebenenfalls auch vernetzende Monomere (s.o.) einpolymerisiert enthalten.
- 20 Werden die Polymerisatdispersionen als Bindemittel für thermoverformbare Nadelvliese im Automobilbau eingesetzt, ist das Polymerisat mit der hohen Glasstemperatur aus 50 bis 99,5 Gew.-% Styrol, 0 bis 49,5 Gew.-% Acrylnitril und 0,5 bis 5 Gew.-% α,β -olefinisch ungesättigten C₃-C₆-Monocarbonsäuren aufgebaut. Das Polymerisat mit der niedrigen Glasstemperatur ist dann in der Regel aus 20 bis 70 Gew.-% Butadien und 30 bis 80 Gew.-% Styrol und gegebenenfalls Acrylnitril sowie aus 0 bis 5 Gew.-% α,β -monoolefinisch ungesättigten C₃-C₆-Monocarbonsäuren, deren Amiden und/oder deren N-Methylolderivaten und aus 0 bis 5 Gew.-% vernetzenden Monomeren aufgebaut. Das Polymerisat mit der niedrigen Glasstemperatur kann jedoch auch alleine aus den obengenannten Acrylsäureestern, insbesondere n-Butylacrylat und/oder 2-Ethylhexylacrylat aufgebaut sein.
- 35 Die Herstellung sowohl der Polymerisate mit der hohen Glasstemperatur als auch der Polymerisate mit der niedrigen Glasstemperatur erfolgt vorzugsweise nach dem obenbeschriebenen Verfahren der wässrigen Emulsionspolymerisation. Die Herstellung der genannten Kern/Schale-Polymerisate erfolgt ebenfalls vorzugsweise durch
- 40 ~~wässrige Emulsionspolymerisation, indem man zuerst die Komponente mit der hohen Glasstemperatur und anschliessend die Komponente mit der niedrigen Glasstemperatur polymerisiert. Derartige Verfahren sind beispielsweise in der DE-A-32 00 072 beschrieben, auf die hier in vollem Umfang Bezug genommen wird.~~

Die Herstellung der Faserverbundwerkstoffe erfolgt durch Verfestigen der Fasern mit Hilfe der erfindungsgemäßen Polymerisatdispersionen nach bekannten Verfahren (z.B. Ullmann's Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Aufl., Bd. 23, 1983, S. 738-742). Dabei können den Polymerisatdispersionen außer der Aktivkohle die für den jeweiligen Verwendungszweck geeigneten Zusatzstoffe zugegeben werden, insbesondere Füllstoffe wie Tone oder Kreide. Handelt es sich bei den Faserverbundwerkstoffen um die bereits erwähnten thermoverformbaren Nadelvliesstoffe für den Automobilbau, geht man von Nadelvliesen aus, die aus den hierfür üblichen Fasern, z.B. Polypropylen-, Polyamid-, Polyester-Fasern, nach den üblichen Verfahren (Römpf, Chemielexikon, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart-New York, 9. Aufl., S. 4550 und dort zitierte Literatur) hergestellt wurden. Diese Faservliese werden durch Badimprägnieren, Schaumimprägnieren, Besprühen, Flatschen oder Bedrucken mit den Polymerisatdispersionen getränkt. Dazu kann die Dispersion eventuell mit Wasser verdünnt oder mit üblichen Verdickungsmitteln verdickt werden, um die gewünschte Verarbeitungsviskosität einzustellen. Der Vliesbehandlung mit der Dispersion schließt sich im allgemeinen eine Trocknung und Temperung des erhaltenen Faserverbundwerkes an. Die Trocknungsbedingungen hängen von der Art des eingesetzten Trockners ab, üblicherweise liegt die Trocknungstemperatur zwischen 80 und 160°C, insbesondere im Bereich von 110 bis 130°C. Geeignete Trockner sind beispielsweise Umluft- oder Frischlufttrockenschränke oder Trommeltrockner. Häufig erfolgt der Einsatz von Infrarotstrahlern zum Vorerhitzen.

Die so erhältlichen Faserverbundwerkstoffe neigen auch bei thermischer Belastung oberhalb 70°C nicht zur Emission von unangenehmen Gerüchen. Ferner tritt beim Verarbeiten, insbesondere bei erhöhter Temperatur, keine unerwünschte Aerosolbildung (sog. "Qualming") auf. Ihre mechanischen Eigenschaften entsprechen den Faserverbundwerkstoffen, die ohne Verwendung von Aktivkohle hergestellt wurden.

35

Beispiele

I. Herstellung der Polymerisat-Dispersionen

40

Die Herstellung der Polymerisat-Dispersion erfolgte nach dem Verfahren der halbkontinuierlichen radikalischen Emulsionspolymerisation.

45

Dispersion A:

- 5 Zulauf 1: 9,8 kg Styrol
5,8 kg Butadien
0,1 kg Itaconsäure
0,24 kg Acrylsäure
0,3 kg Texapon®NSO (Handelsprodukt der Henkel KGaA)
5,5 kg vollentsalztes Wasser
- 10 Zulauf 2: 95 g Natriumperoxidisulfat
1,1 kg vollentsalztes Wasser
- Vorlage: 5% von Zulauf 1
- 15 5% von Zulauf 2
9,4 kg vollentsalztes Wasser

Die Vorlage wurde auf 70°C angeheizt und 30 Minuten anpolymerisiert. Anschließend wurde der restliche Zulauf 1 während 4,5 Std. und gleichzeitig mit Zulauf 1 beginnend der restliche Zulauf 2 während 5 Std. zugegeben. Anschließend wurde 0,5 Stunden bei 70°C nachpolymerisiert. Danach wurde die Dispersion einer physikalischen Desodorierung unterworfen. Der Feststoffgehalt der erhaltenen Dispersion lag bei 50 Gew%.

25

Dispersion B:

Die Herstellung erfolgte wie bei Dispersion A, jedoch wurde anstelle von Texapon®NSO Dowfax®2A1 (Hersteller Dow Chemical) als Emulgator verwendet.

30

Dispersion C:

- In einem Polymerisationsreaktor legte man 0,14 kg eines wässrigen Polystyrol-Latex (32,4 Gew.-% Polymergehalt; mittlere Partikelchengröße 30 nm), 5,5 kg entionisiertes Wasser, 0,051 kg Texapon K12 (Handelsprodukt der Henkel KGaA) und 0,014 kg Natriumperoxidisulfat vor. Anschließend erwärmte man auf 95 °C und gab gleichzeitig beginnend eine wässrige Emulsion aus 14,6 kg Styrol, 0,8 kg Acrylnitril, 0,31 kg Acrylsäure, 0,72 kg Texapon-K12 und 3,1 kg vollentsalztem Wasser (Zulauf 1) und eine wässrige Lösung von 0,125 kg Natriumperoxodisulfat in 1,7 kg vollentsalztem Wasser (Zulauf 2) innerhalb 4 h unter Beibehaltung der Temperatur über getrennte Zuläufe in den Reaktor. Nach Beendigung von Zulauf 1 und 2 behält man die Temperatur weitere 30 min bei. Anschließend gibt man in einer Portion eine wässrige Lösung von 0,031 kg tert.-Butylhydroperoxid in 0,28 kg vollentsalztem Wasser und da-

40

45

nach innerhalb einer Stunde eine Lösung von 0,016 kg Ascorbinsäure in 0,15 kg vollentsalztem Wasser zu und kühlt anschließend die Dispersion ab. Der Feststoffgehalt der Dispersion lag bei 53 Gew.-%.

5

II. Geruchsbeurteilung der Dispersion

Die Dispersionen wurden mit unterschiedlichen Mengen Aktivkohle versetzt und anschließend einer Geruchsbeurteilung durch acht
10 erfahrene Geruchsbeurteiler unterzogen. Die verwendete Aktivkohle wies folgende Charakteristika auf:

Langmuir Oberfläche: 1213 m²/g (nach DIN 66131)

Mikroporenvolumen: 0.357 ml/g

Porendurchmesser nach Langmuir: 19 Angström

15

Es wurden separate Proben durch Einrühren von Aktivkohle in die Polymerisat-Dispersion A und B hergestellt. Je 100 ml der zu beurteilenden Dispersion wurden in eine 200 ml Weithals-Glasflasche eingefüllt. Für jeden Prüfer wurde von jedem Produkt jeweils eine
20 Probe bereitet und diese nacheinander und auch gegeneinander getestet. Die Geruchsskala reicht von 1 für einen sehr geringen Geruch bis 5 für einen sehr starken Geruch. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

25 Tabelle 1

| Beurteiler | Dispersion ohne Aktivkohle | Dispersion mit 1% Aktivkohle | Dispersion mit 5% Aktivkohle | Dispersion mit 10% Aktivkohle |
|------------|----------------------------|------------------------------|------------------------------|-------------------------------|
| 30 A | 4 | 4 | 2 | 2 |
| B | 4 | 2 | 2 | 1 |
| C | 2 | 2 | 3 | 2 |
| D | 3 | 3 | 2 | 2 |
| E | 5 | 4 | 3 | 2 |
| 35 F | 4 | 2 | 1 | 2 |
| G | 3 | 3 | 2 | 1 |
| H | 5 | 4 | 2 | 2 |
| Mittelwert | 3,75 | 3,0 | 1,9 | 1,75 |

40

III. Geruchsprüfung der verfestigten Vliese

Bei den zu verfestigenden Vliesen handelt es sich um handelsübliche Polyester-Nadelvliese (PES-Vlies) oder um Polyester/Polypropylen-Nadelvliese mit einem Polyester/Polypropylen-Verhältnis von
45

80/20 (PES80/PP20-Vlies) mit jeweils einem Flächengewicht von 200 g/m².

Die Nadelvliese wurden ausgewaschen, um sie von anhaftenden Geruchsträgern (z.B. Avivagen) zu befreien. Nach dem Trocknen wurde das Vlies mit einer Mischung aus 40 Gew.-Teilen Dispersion A oder B und 60 Gew.-Teilen Dispersion C sowie der in Tabelle 2 angegebenen Mengen Aktivkohle imprägniert (120 g 50%ige Dispersion je 100 g Vliesstoff). Anschließend wurde 20 Minuten bei 120°C in einem Frischluft-Trockenschrank getrocknet.

A. Geruchsprüfung bei 70°C

Ein rechteckiger Prüfkörper (7 x 24 cm) wird in eine 3 l Weithals-Schliffflasche gelegt und diese Flasche mit einem Glasstopfen unter Zwischenlegen eines Stücks Filterpapier verschlossen. Anschließend wird 20 Stunden auf 70°C in einem Trockenschrank erwärmt. Anschließend läßt man die Flasche 1 Stunde auf Raumtemperatur abkühlen und tauscht dann den Glasstopfen gegen einen Flachglasdeckel aus.

Bei der Beurteilung geht man so vor, daß man den Atem anhält, den Deckel des Gefäßes etwas zur Seite schiebt und gleichzeitig die Nase möglichst weit in die entstandene Öffnung steckt, eine kleine Luftmenge in mehreren Portionen einatmet und anschließend das Gefäß sofort wieder verschließt. Je nach wahrgenommener Geruchsintensität wird die Probe nach folgender Skala beurteilt:

- | | |
|---------------------------------|----------------------------|
| 0 = geruchslos | 5 = gerade noch erträglich |
| 1 = gerade wahrnehmbar | 6 = störend |
| 2 = deutlich wahrnehmbar | 7 = belästigend |
| 3 = spürbar, aber nicht störend | 8 = stark belästigend |
| 4 = erträglich | 9 = unerträglich |

Anschließend läßt man zwei bis drei Atemzüge verstreichen, um den Geruchssinn wieder zu konditionieren und beurteilt die nächste Probe. Wenn man alle Proben beurteilt hat, erfolgt eine erneute Beurteilung, dergestalt, daß man bei der Probe mit der niedrigsten Note beginnt. Auf diese Weise gelangt man zu einer endgültigen Beurteilung der jeweiligen Probe. Die Proben werden von sechs Prüfern beurteilt und anschließend der Mittelwert der jeweiligen Beurteilung gebildet.

B. Geruchsprüfung bei 80°C

Die Prüfung erfolgt analog der Prüfung bei 70°C mit folgenden Änderungen:

- Der Prüfkörper hat eine Fläche von 150 cm².
- 5 - Die Flasche wird 2 Stunden bei 80°C gelagert.
- Nach Entnahme aus dem Trockenschrank wird das Prüfgefäß zuerst auf 60°C abgekühlt und die Geruchsprüfung durchgeführt.
- Nach der Bewertung durch drei Prüfer wird das Gefäß erneute 30 Minuten bei 80°C gelagert und anschließend bei 60°C eine
- 10 erneute Prüfung durch weitere Prüfer durchgeführt.
- Es wird folgende Geruchsskala zugrunde gelegt:

- 1 = nicht wahrnehmbar
- 2 = wahrnehmbar, nicht störend
- 15 3 = deutlich wahrnehmbar, aber noch nicht störend
- 4 = störend
- 5 = stark störend
- 6 = unerträglich

20 C. Qualmprüfung

Ein Prüfkörper (31 x 8 cm) wird mittels eines Infrarotstrahlers auf 230°C erwärmt. Die dabei gebildeten Aerosole werden unter seitlicher Beleuchtung vor dunklem Hintergrund beobachtet und

25 nach ihrer Intensität beurteilt. Die Intensitätsskala reicht von 0 für keine wahrnehmbare Qualmentwicklung bis 5 für eine sehr starke Qualmentwicklung. Es können auch Zwischennoten vergeben werden. Die Prüfung wird für jede Probe zweimal durchgeführt. Das Ergebnis ist jeweils der schlechteste Wert. Die Ergebnisse aus A.

30 bis C. sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Tabelle 2

| | Dispersion | % Aktivkohle ¹⁾ | Geruch 70°C | Geruch 80°C | Qualm |
|----|--|----------------------------|-------------|-------------|-------|
| 5 | PES Vlies + Dispersion (40A + 60C) ²⁾ | 0 | 4.2 | 2.31 | 1.5 |
| | | 1 | 3.5 | 2.29 | 0.5 |
| 10 | | 5 | 1.8 | 1.79 | 0.5 |
| | | 10 | 1.1 | 1.54 | 0.5 |
| 15 | PES Vlies + Dispersion (40B + 60C) ³⁾ | 0 | 5 | 2.79 | 2.5 |
| | | 1 | 2.8 | 2.11 | 0.5 |
| | | 5 | 1.9 | 1.79 | 0.5 |
| | | 10 | 1.2 | 1.64 | 0.5 |
| 20 | PES80/PP20- Vlies + Dis- persion (40A + 60C) | 0 | 4.3 | 3.5 | 1.5 |
| | | 1 | 4.7 | 3.58 | 1.5 |
| | | 5 | 3.4 | 2.71 | 0.5 |

25 1) bezogen auf den Polymergehalt

2) Mischung aus 40 Gew.-Teilen A und 60 Gew.-Teilen C

3) Mischung aus 40 Gew.-Teilen B und 60 Gew.-Teilen C

30

35

40

45

Patentansprüche

- 5 1. Verwendung von Aktivkohle zur Minderung der Geruchsemission von wässrigen Polymerisatdispersionen sowie von Erzeugnissen, die unter Verwendung derartiger Polymerisatdispersionen erhältlich sind.
- 10 2. Verwendung nach Anspruch 1, wobei das Porenvolumen der in der Aktivkohle enthaltenen Mikroporen im Bereich von 0,2 bis 0,5 ml/g liegt.
3. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die
15 Aktivkohle eine mittlere Partikelgröße unterhalb 200 µm aufweist.
4. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Aktivkohle eine spezifische Oberfläche (nach Langmuir) im Bereich von 500 bis 2500 m²/g aufweist.
20
5. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die wässrige Polymerisatdispersion wenigstens ein C₄-C₈-Dien, eine vinylaromatische Verbindung und/oder einen Ester bzw. Diester
25 einer α,β-ungesättigten C₃-C₆-Carbonsäure mit einem C₁-C₁₀-Alkanol, C₅-C₁₀-Cycloalkanol, C₆-C₂₀-Arylalkohol oder einen C₇-C₂₁-Hydroxyalkylaromaten einpolymerisiert enthält.
6. Verfahren zur Minderung der Geruchsemission von wässrigen Polymerisatdispersionen, dadurch gekennzeichnet, daß man zu der wässrigen Polymerisatdispersion Aktivkohle gibt.
30
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Aktivkohle in Mengen von 0,1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die polymeren Bestandteile der Polymerisatdispersion, verwendet
35 wird.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Aktivkohle in der Polymerisatdispersion verbleibt.
40
9. Wässrige Polymerisatdispersion, enthaltend 0,1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die polymeren Bestandteile der Polymerisatdispersion, Aktivkohle, wie sie durch einen der Ansprüche 2 bis 4 definiert ist.
45

10. Wässrige Polymerisattdispersion nach Anspruch 9, enthaltend Polymerisate, die in Anspruch 5 definiert sind.
11. Verwendung der Polymerisattdispersionen nach einem der Ansprüche 9 oder 10 als Bindemittel für Faserverbundwerkstoffe.
12. Verwendung nach Anspruch 11, wobei es sich bei dem Faserverbundwerkstoff um ein thermoverformbares Nadelvlies handelt.
- 10 13. Faserverbundwerkstoffe, enthaltend als Bindemittel eine Polymerisattdispersion nach einem der Ansprüche 9 oder 10.
14. Faserverbundwerkstoffe nach Anspruch 13, wobei es sich bei dem Faserverbundwerkstoff um ein thermoverformbares Nadelvlies handelt.
- 15

20

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 97/04957

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C08K3/04 C08F6/00 D04H1/64

According to International Patent Classification(IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08F C08K D04H

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| X | DE 30 23 023 B (DAIMLER-BENZ) 4 June 1981 see claims; examples see column 1, line 16 - line 68 --- | 1-14 |
| X | DATABASE WPI Section Ch, Week 7525 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A84, AN 75-41604W XP002050484 & JP 49 099 545 A (DAINIPPON INK & CHEM KK), 20 September 1974 see abstract --- -/- | 1-14 |

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"A" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

8 January 1998

Date of mailing of the international search report

23/01/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Mettler, R-M

International Application No
PCT/EP 97/04957

PCT/EP 97/04957

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| X | EP 0 587 293 A (COURTAULDS TEXTILES HOLDINGS) 16 March 1994 see abstract; claims see column 1, line 41 - line 50 see column 2, line 32 - line 58 see column 3, line 32 - line 56 | 1-14 |
| X | US 4 683 158 A (YASUOKA TOSHIO) 28 July 1987 see column 2, line 34 - line 62 see abstract; claims; examples | 1-14 |
| X | DATABASE WPI Section Ch, Week 7408- Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A12, AN 74-14230V XP002050485 & JP 48 089 949 A (SUMITOMO NAUGATUCK KK) , 24 November 1973 see abstract | 1-10 |
| X | FALBE ET AL.: "Römpf Chemie Lexikon, Band 1" 1989, GEORG THIEME, STUTTGART XP002050483 Aktivkohle see page 83, left-hand column | 1-4 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 97/04957

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| DE 3023023 B | 04-06-81 | NONE | |
| EP 0587293 A | 16-03-94 | DE 69301984 D | 02-05-96 |
| | | DE 69301984 T | 31-10-96 |
| | | ES 2088808 T | 16-09-96 |
| | | JP 6212145 A | 02-08-94 |
| US 4683158 A | 28-07-87 | JP 2029534 B | 29-06-90 |
| | | JP 60226333 A | 11-11-85 |
| | | EP 0163908 A | 11-12-85 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/04957

A. KLASSTIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C08K3/04 C08F6/00 D04H1/64

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C08F C08K D04H

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| X | DE 30 23 023 8 (DAIMLER-BENZ) 4. Juni 1981 siehe Ansprüche; Beispiele siehe Spalte 1, Zeile 16 - Zeile 68 | 1-14 |
| X | DATABASE WPI Section Ch, Week 7525 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A84, AN 75-41604W XP002050484 & JP 49 099 545 A (DAINIPPON INK & CHEM KK), 20. September 1974 siehe Zusammenfassung | 1-14 |

-/-

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

8. Januar 1998

Abschließdatum des internationalen Recherchenberichts

23/01/1998

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentplan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tlx. 31 651 apo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Beauftragter

Mettler, R-M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Abkürzungszeichen

PCT/EP 97/04957

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|--------------------|
| X | EP 0 587 293 A (COURTAULDS TEXTILES HOLDINGS) 16.März 1994 siehe Zusammenfassung; Ansprüche siehe Spalte 1, Zeile 41 - Zeile 50 siehe Spalte 2, Zeile 32 - Zeile 58 siehe Spalte 3, Zeile 32 - Zeile 56 | 1-14 |
| X | US 4 683 158 A (YASUOKA TOSHIO) 28.Juli 1987 siehe Spalte 2, Zeile 34 - Zeile 62 siehe Zusammenfassung; Ansprüche; Beispiele | 1-14 |
| X | DATABASE WPI Section Ch, Week 7408 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A12, AN 74-14230V XP002050485 & JP 48 089 949 A (SUMITOMO NAUGATUCK KK) , 24.November 1973 siehe Zusammenfassung | 1-10 |
| X | FALBE ET AL.: "Römpf Chemie Lexikon, Band 1" 1989, GEORG THIEME, STUTTGART XP002050483 Aktivkohle siehe Seite 83, linke Spalte | 1-4 |
| | | |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/04957

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| DE 3023023 B | 04-06-81 | KEINE | |
| EP 0587293 A | 16-03-94 | DE 69301984 D | 02-05-96 |
| | | DE 69301984 T | 31-10-96 |
| | | ES 2088808 T | 16-09-96 |
| | | JP 6212145 A | 02-08-94 |
| US 4683158 A | 28-07-87 | JP 2029534 B | 29-06-90 |
| | | JP 60226333 A | 11-11-85 |
| | | EP 0163908 A | 11-12-85 |